

AKADEMIK SMILJKO AŠPERGER ŽIVOT I DJELO

Akademik Smiljko Ašperger rođen je 25. siječnja 1921. u Zagrebu kao sin oca Miroslava, advokata u Đakovu, i majke Zore. Školovanje, osnovnu školu u Đakovu, gimnaziju i maturu (1939.) u Osijeku nastavio je studijem kemije na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, diplomirao je 1943. godine te doktorirao 1946. godine disertacijom *Kinetika fotokemijskih oksidacija bikromatom*. S mentorom prof. Karlom Weberom, za vrijeme rada na disertaciji, otkrio je negativnu temperaturnu ovisnost brzine reakcije i riješio mehanizam reakcije fotooksidacije (radovi u *Nature* i *J. Chem. Soc.*).

Na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu, na kojem je bio zaposlen od 1946., riješio je mehanizam svjetlom i živinim ionima katalizirani raspad ferocijanida (rad u *Trans. Faraday Soc.*) i razvio metodu određivanja tragova žive u zraku i biološkom materijalu (tri rada u *J. Chem. Soc.*). Habilitirao je 1952. godine temom *Kinetika dekompozicije kalijeva ferocijanida u ultravioletnom svjetlu*.

Usavršavao se na sveučilištu University College u Londonu (1954./55.) surađujući sa sir Christopherom Ingoldom na mehanizmu i stereokemiji oktaedarskih supstitucija; na etilendiaminskim kompleksima kobalta (III) utvrđene su uloge dirigirajućih liganada, elektron-donora i elektron-akceptora (rad u *J. Chem. Soc.*). Usavršavanje je nastavio 1955. – 1957. na sveučilištu University of Rochester, NY, kod prof. W. H. Saundersa s kojim je otkrio alfa-deuterijski kinetički izotopni efekt važan u rješavanju organskih reakcijskih mehanizama, a odredio je i kinetički izotopni efekt sumpora-34 pri prekidu veze ugljik-sumpor u hidrolizi sulfonijeva iona metodom spektrometrije masa (1956. i 1958. radovi u *J. Am. Chem. Soc.* i 1957. u *Chem. Ind.*).

Od 1946. do umirovljenja 1986. radio je na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu: do 1952. kao asistent, do 1957. kao docent, do 1961. kao izvanredni profesor i od 1962. kao redoviti profesor fizikalne kemije. Od 1968. do 1986. obnašao je dužnost predsjednika Kemijskog odjela, a tri puta bio je i dekan Fakulteta: 1959. – 1962., 1964. – 1966. i 1970. – 1972. Bio je pročelnik Katedre za fizikalnu kemiju i voditelj smjera „Fizikalne metode u kemiji“ poslijediplomskog studija prirodnih znanosti Sveučilišta u Zagrebu (1960. – 1986.), predstojnik Zavoda za kemiju Fakulteta (1970. – 1978.), direktor Instituta za organsku i fizikalnu kemiju Sveučilišta u Zagrebu (1974. – 1975.).

Na poziv akademika Ivana Supeka, 1958. godine, započinje službenu suradnju s Institutom *Rudjer Bošković* kao vanjski suradnik, a od 1962. kao znanstveni savjetnik. Ova suradnja formalno je trajala do 1974., ali se ni kasnije nije prekidala. Također, 1958. godine osnovao je i vodio Laboratorij za kemijsku kinetiku Odjela fizičke kemije. Osobno me zadužio kad me 1960. uvjerio da, nakon pisanja radnje iz fotokemije u Karlsruheu i diplomiranja s tom radnjom na Tehnološkom fakultetu u Zagrebu, umjesto dvogodišnje stipendije u industriji Zagreba, dođem raditi u taj Laboratorij u kojem ću jednom i sam, nakon njega i Matka Orhanovića, biti voditelj (1973. – 2001.).

Ašperger je unaprijedio nastavu iz fizikalne kemije na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu. Napisao je skripta iz fizikalne kemije i praktiku – ma fizikalne kemije u izdanju Sveučilišta i nabavio zahtjevu aparaturu, poput spektrofotometara za vidljivi i UV spektar, *stopped flow* i *T-Jump* uređaja za studij brzih reakcija te diferencijalnu termičku analizu, IR-spektrofotometra, vakuum-linije i drugih, čime je izuzetno podignuo razinu istraživanja.

Na Institutu *Rudjer Bošković* uveo je spektrometriju masa kao tehniku i s tim u svezi inicirao je studij izotopnih efekata većih atoma, sumpora-34 i dušika-15, kao i studij sekundarnih deuterijskih izotopnih efekata. Među prvim je još 1960. na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu, u suradnji sa stručnjacima s različitih fakulteta i Instituta *Rudjer Bošković*, za oko 25 studenata godišnje organizirao poslijediplomski studij iz kemije

pod naslovom *Fizikalne metode u kemiji*. Godine 1963. organizirao je na Tehnološkom fakultetu i prvi poslijediplomski studij iz kemije u Splitu i bio njegov voditelj više godina.

Još 1969. – 1970., tijekom sedam mjeseci, kao gostujući profesor na sveučilištu University of Minnesota, Minneapolis, MN, držao je dodiplomska i poslijediplomska predavanja iz reakcijskih mehanizama te 1970., tijekom pet mjeseci, na sveučilištu Northwestern University, Evanston, IL, poslijediplomska predavanja iz reakcijskih mehanizama i koordinacijske kemije pripremajući se za pisanje knjige iz tih područja.

Nakon umirovljenja bio je isto tako 1986. zaposlen pet mjeseci u inozemstvu kao profesor na sveučilištu Clarkson University, Potsdam, NY, držeći dodiplomska predavanja iz anorganske kemije i poslijediplomska iz kemijske kinetike, te 1987. tijekom šest tjedana na sveučilištu Brown University, Providence, RI, radi istraživanja kemije metaloporfirina i održavanja znanstvenih kolokvija. Također, aktivira svoj rad u Akademiji i postaje 1989. izvanredni, a 1991. redoviti član.

Kao gostujući profesor držao je znanstvene kolokvije i izabrana poslijediplomska predavanja na nizu svjetskih sveučilišta. Tako je 1969., 1977. i 1983. predavao na Sveučilištu u Münchenu, 1974. mjesec dana na Sveučilištu u Kijevu, 1976. dva tjedna na Sveučilištu u Mainzu, 1984. mjesec dana na sveučilištima: Minneapolis, MN, Rochester, NY, Clarkson University, Potsdam, NY, 1986. tri tjedna na sveučilištu Louisiana State University, Baton Rouge, LA i sveučilištu Clarkson University, Potsdam, NY, 1989. tri tjedna na sveučilištu University of Minnesota, Minneapolis, MN, sveučilištima University of Rochester, Rochester, NY, Wayne State University, Detroit, MI, Iowa State University, Ames, IA, te 1991. tri tjedna na sveučilištu University of Rochester, Rochester, NY.

Od članstava i funkcija akademika Ašpergera u znanstvenim, stručnim i društvenim tijelima valja navesti da je uz članstvo u Hrvatskom kemijskom društvu (čiji je bio i predsjednik 1966. – 1968.), bio član Engleskoga kemijskog društva i Američkoga kemijskog društva (koje mu je izdalo nekrolog u svojem glasilu *C&EN* 14. 07. 2014.). Zatim je bio član Redakcijskog odbora časopisa Hrvatskoga kemijskog društva 1959. –

1970., član Sveučilišnog vijeća 1959. – 1962., Sveučilišnog savjeta 1964. – 1968., Sveučilišne skupštine 1973. – 1974., član Znanstvenog vijeća Instituta *Ruđer Bošković* 1969. godine. Bio je i član Organizacijskog komiteta Internacionalnih konferencija koordinacione kemije od 1977., član Internacionalnoga savjetodavnog komiteta Euroazijskih konferencija o kemiji od 1987. i predsjednik Znanstvenog odbora VIII. Sastanka kemičara Hrvatske, Zagreb, 1983. godine.

Znanstveni doprinosi akademika S. Ašpergera ponajprije su na području kinetike i mehanizma reakcija kompleksnih spojeva prelaznih metala i reakcija supstitucije i eliminacije na sulfonijevim i amonijevim solima. U rješavanju reakcijskog mehanizma korišteni su primarni kinetički izotopni efekti sumpora-34 i dušika-15 mjereni spektrometrijom masa i sekundarni alfa-deuterijski kinetički izotopni efekti. Iz tih područja objavio je 70 znanstvenih radova, od toga 50 u vodećim svjetskim časopisima, i 15 monografskih prikaza i preglednih članaka iz tih područja („Advances in Solution Chemistry“, *Plenum Press*, New York, 1981: pp 105 – 115). Svakako tu treba spomenuti dva izdanja njegove knjige *Kemijska kinetika i anorganski reakcijski mehanizmi*, HAZU, 1999. (349 str.), odnosno prošireno i revidirano „Chemical kinetics and inorganic reaction mechanisms“, *Kluwer Academic*, 2002. (361 str.).

Kao najznačajnije treba istaknuti sljedeće znanstvene radove:

Zajedno s K. Weberom otkrio je da se brzina fotooksidacija glicerola i etilenglikola s bikromatom smanjuje povišenjem temperature. Taj je fenomen omogućio određivanje reakcijskog mehanizma koji uključuje egzotermnu predravnotežu i međuprodukte među njima oksid kroma (IV) koji nije tada bio poznat (*Nature*, 1946: 157, 373; *J. Chem. Soc.*, 1948: 2119). Našao je da UV svjetlo ubrzava raspad heksacijanida u akva-pentacijanid uz negativnu temperaturnu ovisnost brzine reakcije i riješio je reakcijski mehanizam (*Trans. Faraday Soc.*, 1952: 48, 617). Katalitičko djelovanje, analogno svjetlu, pokazuju i Hg^{2+} ioni jer participiraju u prijelaznom stanju (*J. Chem. Soc.*, 1953: 1041; *ibid.*, 1955: 1449). Katalitičko djelovanje mikrokoličina Hg^{2+} može se idealno pratiti u prisutnosti nitrozobenzena

(ljubičasti kompleks). Na tom principu razvijene su metode za određivanje tragova žive u atmosferi, biološkom i anorganskom materijalu (*Anal. Chem.*, 1954: 26, 543; *ibid.*, 1956: 28, 1761; *ibid.*, 1959: 31, 939; *ibid.*, 1961: 33, 809).

Zajedno sa sir Christopherom Ingoldom razvio je teoriju o ulozi dirigirajućih liganada, elektron-akceptora i donora, na brzinu i stereokemiju oktaedrijskih supstitucija, što je imalo veliki utjecaj na slične kasnije studije u svjetskim razmjerima (*J. Chem. Soc.*, 1956: 2862). Nastavio je s istraživanjem oktaedrijskih supstitucija u kojima su razrađeni mehanizmi i stereokemijski tokovi (17 radova u *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans.).

Zajedno s W. H. Saundersom pokazao je da je u hidrolizi t-butil-dimetil sulfonijske soli mjereni kinetički izotopni efekt sumpora-34 jednak maksimalnom efektu koji se računa iz Bigeleisenove teorije, što znači da je prijelazno stanje gotovo identično s t-butil karbonijevim ionom, a ugljik u njemu idealan sp²-hibrid (*J. Am. Chem. Soc.*, 1957: 79, 1612). Otkrili su zajedno i alfa-deuterijski kinetički izotopni efekt (alfa-D KIE) (*Chem. Ind.*, London, 1957: 1417; *J. Am. Chem. Soc.*, 1958: 80, 2421). Kako je istovremeno i neovisno taj fenomen našao i A. Streitwieser sa suradnicima, u dogovoru s autorima objavio je to uz njihov rad. Isti fenomen našao je i V. Prelog sa suradnicima, no rad je objavljen nešto kasnije 1957. godine. Ubrzo se pokazalo da je taj efekt moćno oružje u rješavanju reakcijskog mehanizma. Koristeći alfa-D KIE Saunders i Ašperger dokazali su postojanje nekласičnoga fenonijeva iona kao međuprodukta u solvolizama 2-feniletil tosilata (*J. Am. Chem. Soc.*, 1958: 80, 2421).

Na području metaloporfirina sintetizirao je novi kompleks, Co(III) protoporfirin IX dimetilester (metokso)metanol, i pokazao da metokso-skupina, koja je jedan od najjačih elektron-donora koje poznaje kemija, stabilizira metokso-intermedijer dovoljno dugo da može diskriminirati ulazne ligande. Kao posljedica, manje bazični piridinski ligandi vežu se u prijelaznom stanju gotovo isključivo pi-vezom kobalt-ligand, a izrazito bazični ligandi sigma-vezom. Slično vrijedi i za derivate imidazola koji kao ligandi, vezani na protoporfirinski makro-ligand, igraju važnu ulogu u biologiji (hemoglobin, mioglobin, citokromi, metaloenzimi) (radovi u

Inorg. Chem., 1996: 35, 5232; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991: 1847; *ibid.*, 1985: 1095).

Pomoću alfa-D KIE pokazao je da je struktura prijelaznog stanja u solvolizama ferocenil metilestera takva da elektroni željeza ne sudjeluju direktno u prijelaznom stanju, već dominira konjugacija sa sistemom pentadienilnog prstena. Kvocijenti Arrheniusovih predeksponencijalnih faktora bitno su manji od jedinice, što govori o mogućnosti kontribucije tuneliranja u izmjerenim izotopskim efektima za prekid C-O veze. Ti efekti u ovim formolizama i acetolizama najveći su ikad izmjereni (iznad 25% po jednom D) (radovi u *J. Org. Chem.*, 1982: 47, 5120; *J. Chem. Soc. Perkin2*, 1992: 275).

Istraživački rad akademika S. Ašpergera imao je znatan utjecaj na mladu generaciju kemičara. Treba istaknuti da je velika većina radova izrađena u nas, odnosno na Farmaceutsko-biokemijskom fakultetu i na Institutu *Ruder Bošković*. Taj rad omogućili su 28 magistranada i 17 doktoranada te veliki broj studenata diplomanata.

Njegova prva doktorandica Dušanka Pavlović (doktorirala 1959.) ostala mu je suradnica kao profesorica na Zavodu do pred kraj zaposlenja na Fakultetu i bila sumentor na njegovih 19 magisterija i četiri doktorata. Ostala je sve dok joj se nije ispunila davna želja da bude primljena u red karmeličanki, želja koju prema pravilima red nije mogao ispuniti dok je bila jedina uzdržavateljica svoje majke. Ona se danas kao sestra Hannah nalazi zadovoljna u Karmelu u Škotskoj i na moju obavijest o ovoj komemoraciji i molbu da mi za tu priliku napiše par riječi o svojem profesoru, napisala je:

„Srdačno hvala na obavijesti i priložima u vezi nekrologa i komemoracije, za našeg nezaboravnog profesora Ašpergera. Njegov streloviti uspon u znanosti pratila sam od njegove 25. godine života, kada je upravo doktorirao. Često je zamjenjivao profesora Ivekovića u predavanjima iz anorganske kemije i držao seminarska predavanja iz stehiometrije, nama, tadašnjim brucošima. Često nam je govorio o ljepoti znanstvenih istraživanja i o nužnim informacijama o rezultatima zadnjih

postignuća iz određenog područja. Već onda je u nama gledao svoje buduće suradnike i zagrijavao nas za otkrivanje tajnih zakonitosti koje je Bog utisnuo u svoju predivnu prirodu.

Svaki je čovjek neponovljiv i *unique*. Tako i profesor Ašperger. Njemu je rad u znanosti i istraživanju bila velika radost i sav smisao života. To je ono što ga najviše karakterizira. Unosio je posebni žar i oduševljenje u radnu atmosferu svoga znanstvenog tima. Bio je u tome pravi umjetnik. To je najbitnije i najpotrebnije da bi radna grupa osjetila zajedništvo i veselje u postignutim rezultatima, bez i najmanje zavisti i ljubomore. Svaki mu je suradnik bio drag i cijenio je napore svakog pojedinog u grupi. Stvoriti ugodnu atmosferu u radu, pravo je umijeće i poseban dar.“

(Poruka sr. Hannah Marie of Jesus, O. C. D.,
prof. dr. Dušanka Pavlović)

I zaista je bio jedinstven. Pravi gospodin. Volio je svoju obitelj i uživao u svojem poslu, osobito predavanjima, poučavanju i istraživanju. Bio je rođeni učitelj i nadahnuti predavač i istraživač. Mogao je o tom pričati s oduševljenjem u svako doba. Volio je ljepotu, cijenio znanje, a osobito poštenje; jako bi ga uzrujalo ako bi opazio manjak ovog posljednjeg kod nekoga. Dobro je igrao tenis dok ga kukovi nisu izdali. Volio je slušati glazbu, osobito onu Schuberta i Dvořaka, recitirati omiljena djela pjesnika Heinea i Schillera, obožavao je Goethea i njegova Fausta. Predavanje o Faustu i njegovoj dilemi je li vrijedno sve žrtvovati za znanje koje je tako neizmjereno i u potpunosti zauvijek neuhvatljivo za pojedinca, s čime se nisam htio složiti, premda je mogao biti u pravu, bilo mu je posljednje baš u ovoj dvorani. To je predavanje Hrvatsko kemijsko društvo (HKD) objavilo kao esej u svojem časopisu *Croatica Chemica Acta*, u kojemu mu je 2002. godine za 80. rođendan bio posvećen treći svezak naslovljen *Kemijska kinetika i reakcijski mehanizmi* sa znanstvenim radovima koje su mu posvetili kolege, suradnici i prijatelji iz svijeta. Matko Orhanović i ja kao urednici napisali smo predgovor, a njegov je životopis napisao Nenad

Trinajstić. HKD mu je dodijelilo i svoje najviše priznanje – medalju *Božo Težak* za 1996. godinu.

Od ostalih nagrada treba još spomenuti godišnju Državnu nagradu za znanost 1967. i Nagradu za životno djelo Republike Hrvatske za znanost 1992. (novčanog dijela Nagrade odrekao se u korist djece poginulih branitelja) i Nagradu *J. J. Strossmayer* za znanstvenu knjigu godine – njegovu prvu monografiju *Kemijska kinetika i reakcijski mehanizmi* u izdanju Akademije.

Poštovani članovi obitelji Ašperger, poštovani svi prisutni ovoj komemoraciji, Smiljko Ašperger bio je velik kao čovjek, kao znanstvenik te kao humanist i hrvatski domoljub, bio je uzor kolegama i dragi prijatelj kojega svi mi koji smo ga poznavali nikad nećemo zaboraviti.